

## IDENTIFIKASI HASIL REAKSI ADISI NUKLEOFILIK SIANIDA PADA GUGUS KARBONIL SITRONELAL MENGGUNAKAN PEREAKSI KALIAM SIANIDA

Arief Mutaqin<sup>1</sup>, Endah Sayekti<sup>1</sup>, Lia Destiarti<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura, Jl. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi,

\*Email : arief.mutaqin1987@yahoo.com

### ABSTRAK

Telah dilakukan identifikasi hasil reaksi adisi nukleofilik sianida terhadap gugus karbonil suatu aldehid pada sitronelal. Reaksi ini dilakukan dengan mereaksikan sitronelal ( $C_{10}H_{18}O$ ), kalium sianida (KCN) dan natrium bisulfit ( $NaHSO_3$ ) dalam pelarut air pada temperatur  $0^\circ C$ . Spektrum infrared (IR) produk hasil sintesis menunjukkan adanya serapan untuk uluran  $C\equiv N$  pada  $2368,59-2337,72\text{ cm}^{-1}$ , uluran  $-OH$  pada  $3464,15\text{ cm}^{-1}$ , uluran  $-CH_2$  dan  $-CH_3$  yang masing-masing berada pada bilangan gelombang  $2985,81\text{ cm}^{-1}$  dan  $2939,52\text{ cm}^{-1}$ , serta uluran  $C=C$  pada  $1049,28\text{ cm}^{-1}$ . Spektrum NMR- $^1H$  menunjukkan adanya sinyal pada pergeseran kimia ( $\delta$ ) = 0,87 ppm, 1,32 ppm, dan 1,67 ppm (3H,  $-CH_3$ ),  $\delta$  = 1,27 ppm, 1,69 ppm, 1,96 ppm, 4,71 ppm, dan 5,06 ppm (1H,  $-CH$ ), dan pada  $\delta$  = 2,13 ppm (1H, gugus hidroksi ( $-OH$ )). Spektrum NMR- $^{13}C$  menunjukkan adanya sinyal pada pergeseran kimia ( $\delta$ ) = 120,5 ppm ( $R-C\equiv N$ ),  $\delta$  = 63,1 ppm ( $R-OH$ ),  $\delta$  = 25,2 ppm, 29,6 ppm, dan 36,7 ppm ( $R-CH$ ),  $\delta$  = 124,2 ppm dan 131,5 ppm ( $HC=CH$ ), dan  $\delta$  = 17,5 ppm, 18,1 ppm, dan 29,6 ppm ( $R-CH_3$ ). Berdasarkan identifikasi senyawa hasil reaksi adisi nukleofilik sianida pada gugus karbonil dapat disimpulkan bahwa senyawa tersebut adalah sitronelil sianohidrin.

**Kata Kunci :** Sitronelal, adisi nukleofilik, sianohidrin, sitronelil sianohidrin.

### PENDAHULUAN

Minyak atsiri merupakan minyak yang mudah menguap dengan komposisi yang berbeda-beda sesuai sumbernya. Minyak atsiri bukan merupakan zat kimia tunggal murni, melainkan merupakan campuran zat-zat yang memiliki sifat fisika dan kimia berbeda-beda (Lutony dan Rahmayanti, 2000). Minyak atsiri ini juga digunakan dalam parfum, kosmetik dan sebagai bahan pewangi sabun. Dengan demikian produksi dan konsumsi minyak ini juga cukup besar (Guenther, 1990).

Salah satu minyak atsiri yang diproduksi di Indonesia adalah minyak sereh wangi yang diperoleh melalui proses penyulingan. Minyak sereh merupakan salah satu minyak esensial yang diperoleh dari daun dan batang spesies yang berbeda dari *Cymbopogon*. Teknik isolasi minyak sereh wangi dapat dilakukan dengan cara penyulingan bertingkat. Hasil isolasi tersebut berupa senyawa sitronelal, sitronelol, dan geraniol yang merupakan komponen utama minyak sereh wangi (Setyaningsih, et al., 2005).

Sitronelal dapat diubah menjadi beberapa senyawa turunannya melalui beberapa reaksi kimia. Sastrohamidjojo (1981) telah melakukan pengubahan sitronelal menjadi isopulegol, sitronelol, sitronelil asetat, metil dan etil sitronelol, serta hidroksi sitronelal. Faghihi, et al. (2002) telah mensintesis 5,5-dimetilhidantoin dari

aseton melalui pembentukan aseton sianohidrin. Pembentukan aseton sianohidrin ini dilakukan dengan mereaksikan aseton dengan natrium metabisulfit ( $Na_2S_2O_5$ ) yang dilanjutkan dengan penambahan kalium sianida (KCN) yang telah dilarutkan dalam air dingin pada suhu  $0^\circ C$  dan menghasilkan aseton sianohidrin dengan rendemen 70%.

Pada tahun 2000, Peterson et al. melakukan uji aktivitas insektisida beberapa senyawa sianohidrin, ester-ester sianohidrin dan ester-ester monoterpen menggunakan serangga *Musca domestica* L., *Artemia franciscana* Kellog dan *Aedes aegypti* L. Sitronelil sianohidrin termasuk golongan senyawa sianohidrin, yang aktivitas insektisidanya telah diujikan terhadap *Musca domestica* L. dengan hasil pengujian menunjukkan bahwa  $LD_{50} > 50$ .

Senyawa sianohidrin merupakan zat antara sintetik yang berguna untuk menghasilkan *Alpha Hydroxy Acids* (AHAs) dengan cara hidrolisis. Salah satu kegunaan AHAs adalah sebagai bahan pencerah kulit. Produk kosmetika dengan AHAs dapat memperbaiki kualitas kulit, terutama untuk mencerahkan warna atau menghilangkan noda di kulit, memperbaiki tekstur kulit, dan merawat wajah serta memperbaiki kondisi kulit pada umumnya (Soeratri, dkk., 2004).

Sintesis sianohidrin juga telah dilakukan oleh Kristianti (2008) dengan menggunakan bahan dasar vanillin, melalui reaksi adisi

nukleofilik sianida ke gugus karbonil suatu aldehida. Reaksi dilakukan dengan mereaksikan vanillin ( $C_8H_8O_3$ ), KCN dan  $NaHSO_3$ . Berdasarkan hasil penelitian tersebut pada perbandingan jumlah mol vanillin : KCN = 1 : 4 menghasilkan produk optimum dengan rendemen hasil sebesar 85,39% dan kemurnian mencapai 93,47%.

Pada penelitian ini dilakukan reaksi adisi sianida terhadap gugus karbonil sitronelal dengan pereaksi natrium bisulfit dan kalium sianida untuk menghasilkan senyawa sitronelil sianohidrin. Metode yang digunakan mengacu ke Faghihi, *et al.* (2002).

## METODOLOGI

Penelitian ini dilakukan Laboratorium Kimia FMIPA UNTAN. Analisis *gas chromatography-mass spectrometry* (GC-MS) dan spektrometri infrared (IR) dilakukan di Laboratorium Kimia Organik Universitas Gadjah Mada Yogyakarta. Analisis spektrometri  $NMR-^1H$  dan  $NMR-^{13}C$  dilakukan di Laboratorium Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Puspitek, Serpong.

Alat-alat yang digunakan antara lain adalah seperangkat alat destilasi fraksinasi pengurangan tekanan, neraca analitik, alat-alat gelas laboratorium, spektrofotometer inframerah SHIMADZU PRESTIGE 21, kromatografi gas-spektrometer massa QP2010S SHIMADZU, spektrometer  $NMR-^1H$ , dan spektrometer  $NMR-^{13}C$ .

Bahan-bahan yang digunakan adalah minyak sereh perdagangan diperoleh dari Yogyakarta, akuades, etanol ( $C_2H_5OH$ ), natrium hidroksida ( $NaOH$ ), natrium sulfat ( $Na_2SO_4$ ) anhidrat, natrium bisulfit ( $NaHSO_3$ ), dan kalium sianida (KCN).

### Isolasi Senyawa Sitronelal

Isolasi senyawa sitronelal dari minyak sereh dilakukan dengan cara destilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Hasil destilasi ditampung ke dalam beberapa fraksi dengan mengamati perubahan suhu. Setelah itu, dilanjutkan dengan pengukuran indeks bias dan massa jenis destilat. Kemudian dianalisis dengan menggunakan spektrometer GC-MS dan spektrometer IR

### Sintesis Sianohidrin dari Sitronelal

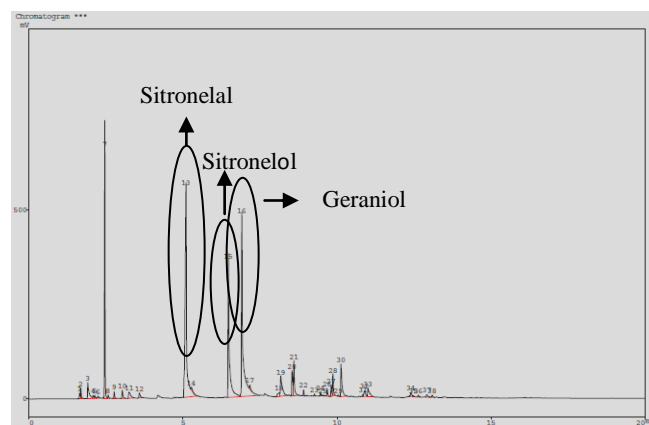
Sintesis sitronelil sianohidrin ini dilakukan dengan menggunakan metode yang analog dengan yang dilakukan oleh Faghihi *et al.* (2002) untuk sintesis aseton sianohidrin. Sintesis sitronelil sianohidrin diawali dengan melarutkan

KCN (0,391 g  $\approx$  0,006 mol) dalam 5 mL air dingin dalam labu leher tiga kapasitas 100 mL yang dilengkapi pengaduk magnetik, kemudian ditambahkan sitronelal (1,28 g  $\approx$  0,006 mol) secara perlahan-lahan sambil diaduk cepat selama 30 menit. Ke dalam campuran tersebut kemudian ditambahkan 5 mL larutan  $NaHSO_3$ . Penambahan larutan  $NaHSO_3$  tersebut dilakukan dengan perlahan sambil diaduk selama 4 jam pada temperatur  $0^\circ C$ . Selanjutnya campuran reaksi dituangkan ke dalam corong pisah dan diekstraksi dengan etil asetat p.a. (2 x 10 mL) dan terbentuk 2 lapisan. Ekstrak etil asetat digabungkan dan kemudian dicuci dengan air (2 x 10 mL). Setelah itu, ekstrak etil asetat tersebut ditambahkan  $Na_2SO_4$  anhidrat untuk mengikat molekul air. Selanjutnya dilakukan penyaringan. Pelarutnya kemudian diuapkan dengan evaporator hingga didapatkan ekstrak kental. Sedangkan identifikasi struktur senyawa sitronelil sianohidrin dilakukan dengan menggunakan spektrometer IR,  $NMR-^1H$  dan  $NMR-^{13}C$ .

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Isolasi Sitronelal dari Minyak Sereh

Minyak sereh yang digunakan pada penelitian ini memiliki indeks bias 1,4698 dan massa jenis 0,8540 g/mL. Hasil analisis kromatografi gas minyak sereh wangi menyatakan jumlah kandungan sitronelal sebesar 26,93 % (puncak 13), sitronelol 14,86 % (puncak 15), dan geraniol 22,03 % (puncak 16). Gambar 1 berikut adalah analisis kromatogram minyak sereh wangi dan data destilat tiap fraksi (Tabel 1). Minyak sereh tersebut kemudian diisolasi dengan menggunakan destilasi fraksinasi pengurangan tekanan, sehingga diperoleh 3 fraksi.



Gambar 1. Kromatogram minyak sereh wangi

Berdasarkan hasil analisis kromatografi gas-spektrometri massa dapat diketahui bahwa pada kromatogram fraksi kedua (F2) menunjukkan adanya puncak paling luas, yaitu puncak ke-8. Menurut data *library* dan fragmentasi, puncak ke-8 memiliki  $m/z$  154 yang merupakan massa molekul relatif dari sitronelal dan pada kromatogram dapat dilihat juga bahwa sitronelal yang terkandung memiliki persentase sebesar 72,09 %. Nilai indeks bias dan massa jenis sitronelal pada F2 (Tabel 1) mendekati nilai standar sitronelal (indeks bias = 1,4460 dan massa jenis = 0,848-0,856 g/mL) (O'neil, *et. al.*, 2001).

Pada analisis spektrum inframerah dapat dilihat serapan yang khas dan kuat berada pada bilangan gelombang  $1728,22\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi regang C=O dan serapan kuat pada  $2715,77\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi C-H. Menurut Fitriyanti (2011), kedua vibrasi tersebut merupakan vibrasi khas pada senyawa aldehyd (sitronelal). Serapan yang muncul pada  $3433,29\text{ cm}^{-1}$  merupakan serapan khas senyawa alkohol yang disebabkan masih adanya senyawa rhodinol (sitronelol dan geraniol).

Tabel 1 Data Destilat Tiap Fraksi pada Destilasi Sitronelal (P = 40 mmHg)

Parameter pengukuran	Fraksi ke-1 (F1)	Fraksi ke-2 (F2)	Fraksi ke-3 (F3)
Titik didih ( $^{\circ}\text{C}$ )	89-102	102-119	119-136
Volume (mL)	51	280	50
Indeks bias	1,4595	1,4500	1,4583
Massa jenis	0,8267	0,8339	0,8520
Sitronelal (%)	-	72,09	5,81
Sitronelol (%)	-	7,50	29,41
Geraniol (%)	-	7,37	39,14

### Sintesis Sitronelil Sianohidrin

Sintesis sitronelil sianohidrin diawali dengan melarutkan KCN ke dalam air dingin, kemudian ditambahkan sitronelal secara perlahan-lahan sambil diaduk cepat selama 30 menit. Reaksi ini dilakukan selama 30 menit yang bertujuan agar reaksi berjalan lengkap. Hasil reaksi ini diperoleh larutan berwarna coklat kehitaman. Ke dalam campuran tersebut kemudian ditambahkan larutan  $\text{NaHSO}_3$  secara perlahan-lahan. Penambahan natrium bisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) ini berfungsi sebagai katalis (Kristianti, 2008). Penambahan larutan  $\text{NaHSO}_3$  dilakukan pada suhu sekitar  $0^{\circ}\text{C}$  sambil diaduk selama 4 jam menggunakan magnetik stirer.

Setelah 4 jam, campuran reaksi diekstraksi dengan etil asetat untuk mempermudah pengambilan fase organik dalam campuran. Sesuai dengan prinsip "*like dissolve like*",

senyawa yang bersifat polar akan terlarut dalam pelarut polar dan senyawa yang bersifat kurang polar akan terlarut dalam pelarut kurang polar. Campuran organik yang dihasilkan kemudian ditambahkan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (natrium sulfat anhidrat) untuk mengikat molekul air, kemudian disaring dan dievaporasi sehingga didapatkan cairan bening tak berwarna.

### Identifikasi Sitronelil Sianohidrin Menggunakan IR

Spektrum IR memperlihatkan bahwa produk hasil sintesis merupakan suatu senyawa yang mengandung gugus hidroksil (-OH) dan gugus sianida ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Hal ini diindikasikan oleh adanya serapan yang sedang dan lebar pada daerah bilangan gelombang  $3464,15\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya vibrasi ulur -OH. Serapan pada daerah gelombang  $2368,59\text{ cm}^{-1}$  dan  $2337,72\text{ cm}^{-1}$  dengan bentuk pita tajam dan intensitas lemah menunjukkan adanya vibrasi ulur  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Hasil analisis IR menunjukkan masih adanya serapan pada panjang gelombang  $1743,65\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan serapan dari gugus karbonil. Berdasarkan interpretasi spektrum IR, maka dapat disimpulkan bahwa hasil reaksi adalah sitronelil sianohidrin.

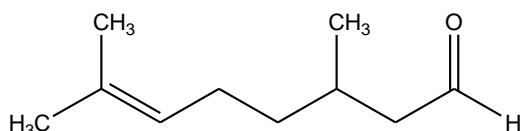
### Identifikasi Sitronelil Sianohidrin menggunakan NMR- $^1\text{H}$ dan NMR- $^{13}\text{C}$

Identifikasi hasil reaksi menggunakan NMR- $^1\text{H}$  diperoleh dugaan gugus terkait yang diketahui dari nilai pergeseran kimia ( $\delta$ ). Pada pergeseran kimia; 1,06 ppm (H-9); 1,69 ppm (H-8), dan 1,67 ppm menunjukkan adanya gugus metil (H-10). Pergeseran kimia 1,32 ppm (H-3); 4,71 ppm (H-6); dan 5,06 ppm (H-1) yang merupakan gugus CH. Pergeseran kimia 1,27 ppm (H-4); 1,96 ppm (H-5); dan 4,11 ppm (H-2) menunjukkan keberadaan gugus metin ( $\text{CH}_2$ ). Adanya gugus terkait hidroksi (-OH) pada geseran kimia singlet 2,13 ppm yang diduga merupakan karakteristik senyawa monoterpen yang terikat pada CH alifatik.

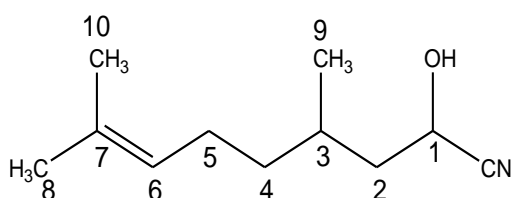
Identifikasi menggunakan NMR- $^{13}\text{C}$  diketahui dugaan gugus terkait berdasarkan pergeseran kimianya. Pergeseran kimia pada 120,5 ppm menandakan keberadaan gugus  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Pergeseran kimia 63,1 ppm menunjukkan keberadaan gugus C-OH ( $\text{C}_1$ ). Keberadaan gugus R-CH ditunjukkan pada pergeseran kimia 36,7 ppm ( $\text{C}_3$ ); 28,5 ppm ( $\text{C}_2$ ); 29,6 ppm ( $\text{C}_4$ ); dan 25,2 ppm ( $\text{C}_5$ ). Pergeseran kimia 124,2 ppm ( $\text{C}_6$ ) dan 131,5 ppm ( $\text{C}_7$ ) menunjukkan keberadaan gugus C=C. Tiga gugus  $\text{CH}_3$  pada senyawa sitronelil sianohidrin ditunjukkan pada

pergeseran 18,1 ppm ( $C_8$ ); 17,5 ppm ( $C_9$ ); dan 29,6 ppm ( $C_{10}$ ).

Berdasarkan identifikasi dari hasil analisis spektrum IR dan spektrum NMR- $^1H$  menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis memiliki karakter senyawa sianohidrin. Hasil analisis spektrum IR menunjukkan adanya puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 2368,59-2337,72  $cm^{-1}$  yaitu serapan gugus nitril ( $C\equiv N$ ) dengan intensitas lemah dan tajam. Hasil yang diperoleh dalam penelitian ini serupa dengan Bian, *et al.* (2003) terhadap sintesis eter trimetilsilil sianohidrin yang menunjukkan serapan gugus  $C\equiv N$  yang berkisar antara 2230-2243  $cm^{-1}$ . Hal ini diperkuat dengan data hasil analisis spektrum NMR- $^1H$  dimana muncul puncak pada pergeseran kimia ( $\delta$ ) = 5,06 ppm (triplet) yang menunjukkan adanya proton yang terikat pada atom karbon yang mengikat gugus nitril ( $C\equiv N$ ) dan gugus hidroksi ( $-OH$ ). Hasil analisis spektrum NMR- $^{13}C$  menunjukkan adanya gugus terikat  $R-C\equiv N$  pada pergeseran kimia ( $\delta$ ) 120,5 ppm dan gugus terikat hidroksi ( $R-OH$ ) pada pergeseran kimia ( $\delta$ ) 63,1 ppm. Hal ini bersesuaian dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Olafsdottir, *et al.* (1989) terhadap beberapa glikosida sianohidrin siklopenten yang menunjukkan pergeseran kimia gugus  $C\equiv N$  berkisar antara 117,9-120,5 ppm.



Gambar 2. Struktur sitronelal



Gambar 3. Struktur sitronelil sianohidrin hasil reaksi

## SIMPULAN

Berdasarkan identifikasi senyawa hasil reaksi adisi nukleofilik sianida pada gugus karbonil, dapat disimpulkan bahwa senyawa tersebut adalah sitronelil sianohidrin.

## DAFTAR PUSTAKA

Bian, Z. X., Zhao, H. Y., and Li, B. G., 2003, Synthesis of Cyanohydrin Trimethylsilyl

Ethers of Acylferrocenes, *Polyhedron*, Vol.22, 1523-1528.

Chen, W., Viljoen A. M. 2010. Geraniol a review of a commercially important fragrance material. *South African Journal of Botany*.76: 643-651.

Faghihi, K.; Khosrow, Z.; and Shadpour, M., 2002, Synthesis and Characterization of Optically Poly(amide-imides) with Hydantoin and Thiohydantoin Derivatives in the Main Chain, *Iranian Polymer Journal*, Vol. 11(5), 339-347.

Fitriyanti, 2011, Isolasi Rhodinol dari Minyak Sereh Jawa Menggunakan Metode Kromatografi Kolom Tekan, FMIPA, Universitas Tanjungpura, Pontianak. (Skripsi).

Guenther, E., 1990, Minyak Atsiri Jilid IV A, a.b.: Ketaren, R. S., UI Press, Jakarta.

Kristianti, Y., 2008, Sintesis Senyawa Sianohidrin dari Vanilin, FMIPA, Universitas Tanjungpura, Pontianak. (Skripsi).

Lutony, T. L. dan Rahmayati, Y., 2002, Produksi dan Perdagangan Minyak Atsiri, Penebar Swadaya, Jakarta.

Olafsdottir, E.S, Cornett, C, and Jaroszewski, JW, 1989, Cyclopentenoid Cyanohydrin Glycosides with Unusual Sugar Residues, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol 43, 51-55

O'neil, M.J.; Ann, S. dan Patrida, E.H.,2001, the Merck Index : an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, Edisi Ketiga, Penerjemah : Susan Budavari, MERCK CO., Inc, New Jersey.

Peterson, C. J.; Tsao, R.; Eggler, A. L.; and Coats, J. R., 2000, Insecticidal Activity of Cyanohydrin an Monoterpenoid Compounds, *Molecules*, Vol.5, 648-654.

Satrohamidjojo, H., 1981, A Study of Some Indonesia Essential Oil, Disertasi S3, FMIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Setyaningsih D., Hambali E., Nasution M., 2005. Aplikasi Minyak Sereh Wangi (Citronella oil) dan Geraniol dalam Pembuatan Skin Lotion Penolak Nyamuk, *J.Tek. Ind. Pert.* 17 (3): 97-103.

Soeratri, W., Rosita, N., dan Himawati, E., H., 2004, Pengaruh Jenis Humektan Terhadap Pelepasan Asam Sitrat dari Basis Gel Secara In Vitro, *Majalah Farmasi Airlangga*, Vol. 4, No.2, Fakultas Farmasi Universitas Airlangga Surabaya.

Supratman, U., 2008, Elusidasi Struktur Senyawa Organik, Edisi 4, FMIPA Universitas Padjajaran, Bandung.